

Gas-generating mixture

Patent Number: DE4411654
Publication date: 1995-04-27
Inventor(s): ZEUNER SIEGFRIED DIPL CHEM DR (DE); STARK ARMIN DIPL CHEM DR (DE); ROEDIG KARL-HEINZ (DE)
Applicant(s): TEMIC BAYERN CHEM AIRBAG GMBH (DE)
Requested Patent: DE4411654
Application Number: DE19944411654 19940402
Priority Number (s): DE19944411654 19940402; DE19934335689 19931020
IPC Classification: C06D5/06
EC Classification: C06D5/06
Equivalents:

Abstract

A gas-generating mixture, in particular for air bags, comprises from 20 to 50% by weight of a nitrogen-rich organic compound, from 20 to 70% by weight of an inorganic oxidant, from 0 to 40% by weight of a transition metal oxide and from 0.1 to 20% by weight of a zeolite.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 11 654 C2

51 Int. Cl. 6:
C06D 5/06

21 Aktenzeichen: P 44 11 654.3-45
22 Anmeldetag: 2. 4. 94
23 Offenlegungstag: 27. 4. 95
24 Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 4. 4. 96

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Innere Priorität: 22 23 31

20.10.93 DE 43 35 689.3

73 Patentinhaber:

TEMIC Bayern-Chemie Airbag GmbH, 84544 Aschau,
DE

72 Erfinder:

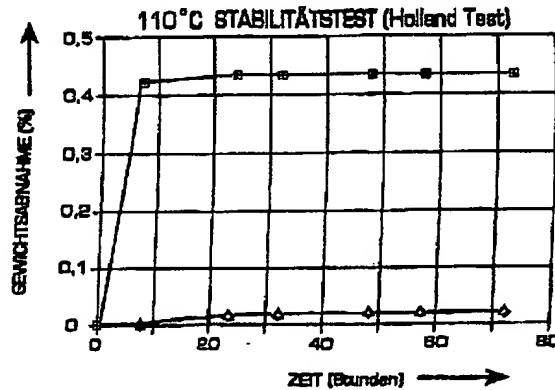
Zeuner, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 81389 München,
DE; Stark, Armin, Dipl.-Chem. Dr., 84453 Mühldorf,
DE; Rödig, Karl-Heinz, 84544 Aschau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 49 48 439 A
EP 05 19 485 A1
EP 04 82 852 A1

54 Gaserzeugendes Gemisch

55 Gaserzeugendes Gemisch, insbesondere für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen, bestehend aus 20 bis 50 Gew.-% einer stickstoffreichen organischen Verbindung oder deren Salzen mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 40 Gew.-%, 20 bis 70 Gew.-% eines anorganischen Oxidators, 0 bis 40 Gew.-% eines Übergangsmetalloxids, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,1 bis 20 Gew.-% eines Zeolithen der allgemeinen Formel $M_{2/3}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ enthält, worin M ein ein- oder mehrwertiges Metall, H^+ , NH_4^+ oder ein substituiertes Ammoniumion, z die Wertigkeit von M, x größer als 1,8 und y 0 bis 20 ist.



DE 44 11 654 C2

DE 44 11 654 C2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein gaserzeugendes Gemisch, insbesondere zum Aufblasen von Aufprallkissen (Airbag) für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei den meisten heutzutage verwendeten Airbag-Generatoren stellt Natriumazid die gasliefernde Hauptkomponente dar. Natriumazid ist jedoch giftig, was besondere Maßnahmen vor allem bei der Herstellung und der Entsorgung der Gasgeneratoren erfordert, insbesondere bei der Verschrottung der Fahrzeuge.

Es sind aber auch azidfreie gaserzeugende Gemische auf der Basis stickstoffreicher organischer Verbindungen, wie Tetrazole, bekannt (EP-A1 0 482 852). Aufgrund des Kohlenstoffgehalts der organischen Stickstoffverbindung liefern diese Gemische jedoch Treibgase mit einem relativ hohen Anteil an Kohlenmonoxid, neben anderen giftigen Gasen, wie NO_x und Ammoniak.

Um die Schadgaskonzentration herabzusetzen, wird nach der US-PS 4 948 439 das erzeugte Treibgas mit Luft verdünnt. Nach EP-A1 0 519 485 wird versucht, die Bildung von Schadgasen durch Peroxide zurückzudrängen. Peroxide besitzen jedoch nur eine begrenzte thermische Stabilität, wobei sie sich langsam unter Sauerstoffabgabe zersetzen. Eine zehn- bis fünfzehnjährige Lebensdauer, wie sie heutzutage für Airbag-Generatoren gefordert wird, ist damit kaum zu gewährleisten.

Auch besitzt dieses bekannte peroxidhaltige Gemisch eine unzureichende Abbrandgeschwindigkeit.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein gaserzeugendes Gemisch aus preiswerten, durchwegs ungiftigen Einzelkomponenten bereit zu stellen, das bei ausreichend hoher Abbrandgeschwindigkeit mit möglichst niedriger Verbrennungstemperatur sowie hoher thermischer Beständigkeit nur einen minimalen Anteil an Schadgasen im erzeugten Treibgas liefert.

Dies wird erfahrungsgemäß mit dem im Anspruch 1 gekennzeichneten gaserzeugenden Gemisch erreicht. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen des erfahrungsgemäßen gaserzeugenden Gemischs wiedergegeben.

Erfahrungsgemäß wird also eine wesentliche Herabsetzung der Schadgase im Treibgas durch Zusatz eines Zeolithen zum gaserzeugenden Gemisch erreicht.

Bevorzugt werden Zeolithe mit einem x-Wert (Modul) von 50 oder mehr eingesetzt, also Zeolithe mit einem relativ geringen Aluminiumgehalt. Als besonders geeignet haben sich Zeolithe mit einem Modul von 50 bis 500 erwiesen.

Zeolithe mit einem geringen Wassergehalt werden im allgemeinen bevorzugt. D.h., der y-Wert in der allgemeinen Zeolith-Formel des Anspruchs 1 beträgt vorzugsweise 0 bis 5, insbesondere weniger als 3.

Der Zeolith kann vom A-, X-, Y- oder ZSM-Typ sein. Nach den bisherigen Untersuchungen sind Y-Zeolithe besonders geeignet. Auch Gemische aus mehreren Zeolithen sind einsetzbar.

Der Anteil des Zeoliths an dem erfahrungsgemäßen gaserzeugenden Gemisch beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

Nach der Erfindung wird durch den Zeolithen die Bildung von Schadgasen im Treibgas wesentlich herabgesetzt. Außerdem dient der Zeolith als Schläckebildner. Das erfahrungsgemäße Gemisch besitzt zugleich eine ausreichend hohe Abbrandgeschwindigkeit bei relativ niedriger Verbrennungstemperatur.

Die stickstoffreiche organische Verbindung mit einem N-Gehalt von mindestens 40 Gew.-% besteht vorzugsweise aus einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe: Tetrazole, Bi-Tetrazole, Azo-Tetrazole oder deren Salzen, Triazole, Triazolone oder deren Salzen, Azodicarbonamid, Melamin, Harnstoff und Nitroguanidin. Als Tetrazol-Derivat hat sich vor allem 5-Aminotetrazol als geeignet erwiesen.

Der Anteil der stickstoffhaltigen organischen Verbindung beträgt 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Der Anteil des Oxidators beträgt 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 45 Gew.-%.

Als Oxidator können Nitrate und/oder Perchlorate verwendet werden, insbesondere Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumnitrate oder -perchlorate. Besonders bevorzugt wird Natrium- oder Kaliumnitrat eingesetzt.

Das erfahrungsgemäße gaserzeugende Gemisch kann ferner in einem Anteil von bis zu 40 Gew.-% ein Übergangsmetalloxid enthalten. Das Übergangsmetalloxid kann TiO₂, MnO₂, CuO, Fe₂O₃, ZnO oder ein Gemisch dieser Oxide sein. Als besonders geeignet hat sich Fe₂O₃ erwiesen, und zwar mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm und einer spezifischen Oberfläche von mehr als 8 m²/g nach BET.

Der Gehalt des Übergangsmetalloxids beträgt vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%.

Das erfahrungsgemäße gaserzeugende Gemisch kann auch noch andere Substanzen enthalten, insbesondere Substanzen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, wobei der Anteil dieser Substanzen höchstens 5 Gew.-% beträgt. Als die Verarbeitbarkeit verbesserrnde Substanzen sind beispielsweise Graphit, Tricalciumphosphat, Alkylennaphthalinsulfonsäuresalze, Talkum, Metallseifen, Silikate, Wachse und Silikone zu erwähnen. Neben diesen Preßhilfsmitteln kann das erfahrungsgemäße Gemisch ein Kühlmittel zur Herabsetzung der Verbrennungstemperatur enthalten.

Um das erfahrungsgemäße Gemisch beispielsweise im Hinblick auf die Gaszusammensetzung und die Abbrandgeschwindigkeit zu optimieren, kann der Zeolith beispielsweise Übergangsmetallverbindungen oder Oxidatoren enthalten. Dazu kann der Zeolith beispielsweise mit einer Lösung einer Übergangsmetallverbindung oder eines Oxidators getränkt und anschließend thermisch behandelt werden. Als Übergangsmetalle sind insbesondere Ti, Mn, Cu, Fe und Zn zu erwähnen, und als Oxidatoren Alkali- und Erdalkalinitrate sowie -Perchlorate.

Wie die nachstehenden Beispiele zeigen, wird mit dem erfahrungsgemäßen Gemisch ein Treibgas erhalten, das nur einen sehr geringen Anteil an Schadgasen enthält. Zugleich besitzt das erfahrungsgemäße Gemisch eine hohe thermische Stabilität bei einer hohen Abbrandgeschwindigkeit und unter Bildung gut filtrierbarer Rückstände.

Beispiel 1

92,4 g getrocknetes 5-Aminotetrazol (5-ATZ), 104,2 g getrocknetes Natriumnitrat, 103,4 g Fe_2O_3 mit einer mittleren Teilchengröße von 0,4 μm und einer spezifischen Oberfläche von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie 6,0 g Zeolith vom Y-Typ mit einem Modul von 200 werden gemeinsam in einer Kugelmühle drei Stunden gemahlen. Anschließend wird das Gemisch zu Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm verpreßt.

5

Vergleichsbeispiel 1

Es werden Tabletten hergestellt, wie in Beispiel 1, jedoch aus 92,4 g 5-ATZ, 108,3 g NaNO_3 und 99,3 g Fe_2O_3 , also ohne Zeolith.

10

Beispiel 2

Die Tabletten gemäß dem Beispiel 1 und dem Vergleichsbeispiel 1 werden jeweils in einem Gasgenerator gezündet, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um einen 60-Liter-Airbag zu füllen. Das gebildete Gas wird in einer sogenannten Testkanne aufgefangen und hinsichtlich des CO -, NO_x - und NH_3 -Gehalts analysiert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

15

<u>Treibstoffgemisch</u>	<u>CO [ppm]</u>	<u>NO_x [ppm]</u>	<u>NH_3 [ppm]</u>	20
Vergleichs- beispiel 1	15.000	500	3.000	25
Erfindungsgemäßes Beispiel 1	6.000	150	2.000	30

35

Beispiel 3

Gemäß dem Beispiel 1 werden Tabletten hergestellt, jedoch aus 92,4 g 5-ATZ, 116,2 g NaNO_3 , 91,4 g Fe_2O_3 und 6 g Zeolith.

40

Vergleichsbeispiel 2

Entsprechend der EP-A 0 519 485 werden Tabletten hergestellt aus 12,9 Gewichtsteilen 5-ATZ, 56,7 Gewichtsteilen ZnO_2 und 30,4 g Gewichtsteilen NH_4NO_3 .

45

Beispiel 4

Die Stabilität der Tabletten des Beispiels 3 und des Vergleichsbeispiels 2 wird jeweils nach dem Holland-Test ermittelt.

50

Dazu wird der Gewichtsverlust ermittelt, der nach einer 72stündigen Erhitzung bei 110°C eintritt. Der in den ersten acht Stunden eingetretene Gewichtsverlust wird abgezogen. Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

55

Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der Fig. 1 (Beispiel 3) und Fig. 2 (Vergleichsbeispiel 2) wiedergegeben. Gemäß Fig. 1 beträgt der eingetretene Gewichtsverlust, abzüglich des in den ersten acht Stunden eingetretenen Gewichtsverlustes, bei dem erfundungsgemäßem Gemisch gemäß Beispiel 3 weniger als 0,02%, während bei dem Gemisch nach dem Vergleichsbeispiel 2 der Gewichtsverlust, abzüglich des in den ersten acht Stunden eingetretenen Gewichtsverlustes, gemäß Fig. 2 stetig ansteigt und nach 72 Stunden 4% beträgt.

55

Beispiel 5

60

Die Tabletten gemäß dem Beispiel 3 bzw. dem Vergleichsbeispiel 2 werden in einem Gasgenerator gezündet, und zwar in einer Menge, die zur Füllung eines 60-l-Airbags ausreicht. Das gebildete Gas wurde einer Testkanne zugeführt.

65

Der Druck in dem Gasgenerator und in der Testkanne wurde bestimmt. In den Diagrammen gemäß Fig. 3 und 4 ist jeweils der Druckverlauf in dem Gasgenerator (Kurve A) und der Testkanne (Kurve B) wiedergegeben. Fig. 3 bezieht sich auf die Tabletten nach dem Beispiel 3 und Fig. 4 auf die Tabletten nach dem Vergleichsbeispiel 2.

65

Gemäß Fig. 3 ergibt sich aus dem Druckverlauf im Gasgenerator (Kurve A) bei dem erfundungsgemäßem

Gemisch nach dem Beispiel 3 eine Brenndauer BD nach der Anzündspitze C von ca. 40 Millisekunden. Nach der Kurve B ist der maximale Druck in der Kamme nach ca. 60 Millisekunden erreicht. Damit besitzt das erfundungsgemäße Gemisch eine ausreichend hohe Abbrandgeschwindigkeit.

Demgegenüber tritt nach Fig. 4 bei dem Gemisch des Vergleichsbeispiels 2 ein schleichender Abbrand auf, der für die Füllung eines Airbags völlig ungenügend ist, da kein ausreichend hoher Druck erzeugt wird, schon gar nicht in der erforderlichen Zeit von maximal 60 Millisekunden.

Patentansprüche

10 1. Gaserzeugendes Gemisch, insbesondere für Insassenschutzvorrichtungen in Kraftfahrzeugen, bestehend aus
20 bis 50 Gew.-% einer stickstoffreichen organischen Verbindung oder deren Salzen mit einem Stickstoff-
gehalt von mindestens 40 Gew.-%,
20 bis 70 Gew.-% eines anorganischen Oxidators, 0 bis 40 Gew.-% eines Übergangsmetalloxids,
15 dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich 0,1 bis 20 Gew.-% eines Zeolithen der allgemeinen Formel



20 enthält, worin
M ein ein- oder mehrwertiges Metall, H^+ , NH_4^+ oder ein substituiertes Ammoniumion,
z die Wertigkeit von M,
x größer als 1,8 und
y 0 bis 20 ist.
2. Gaserzeugendes Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß x mehr als 50 beträgt.
25 3. Gaserzeugendes Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß y 0 bis 5 ist.
4. Gaserzeugendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die
stickstoffreiche organische Verbindung wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Tetrazole, Bi-Tetrazole,
Azo-Tetrazole, Triazole, Triazolone, Azodicarbonamid, Melamin, Harnstoff und Nitroguanidin ausgewählt ist.
30 5. Gaserzeugendes Gemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetrazol 5-Aminotetrazol
ist.
6. Gaserzeugendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der
anorganische Oxidator ein Nitrat und/oder ein Perchlorat ist.
35 7. Gaserzeugendes Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
Übergangsmetalloxid Eisen-, Mangan-, Titan-, Kupfer-, und/oder Zinkoxid ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

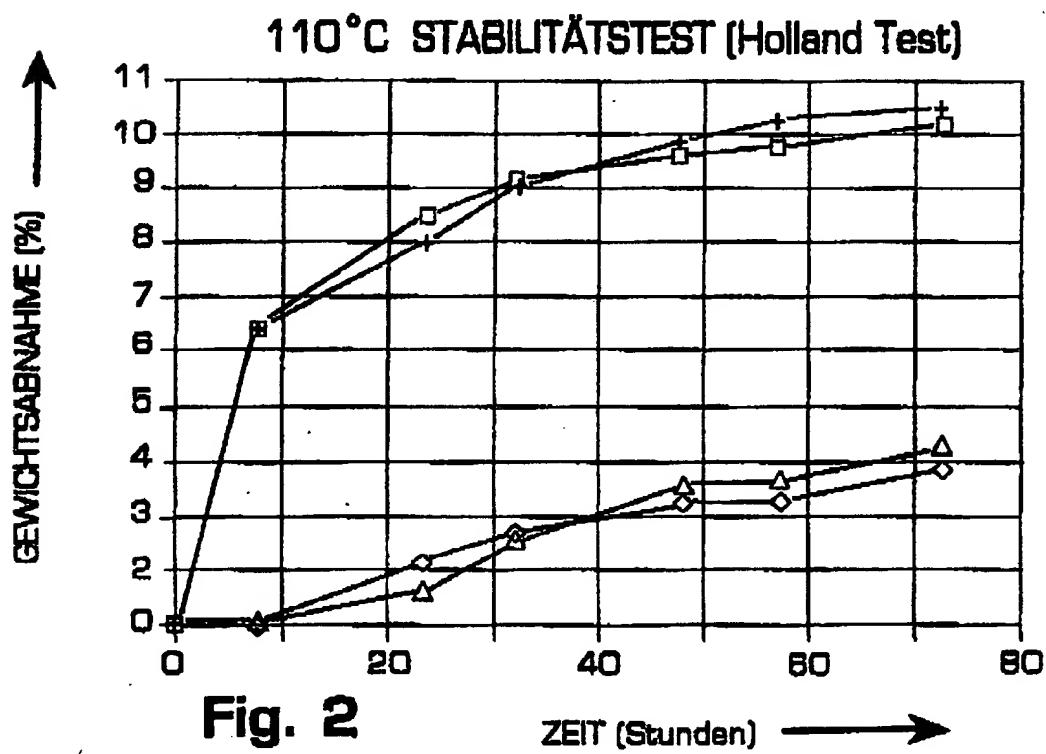
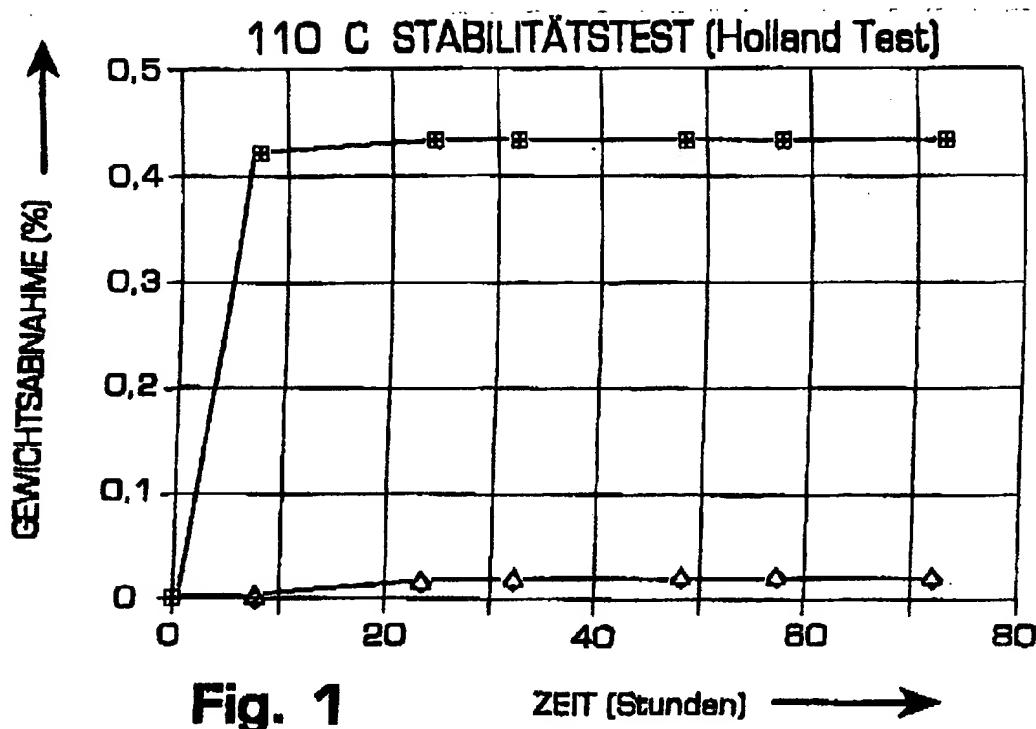
45

50

55

60

65



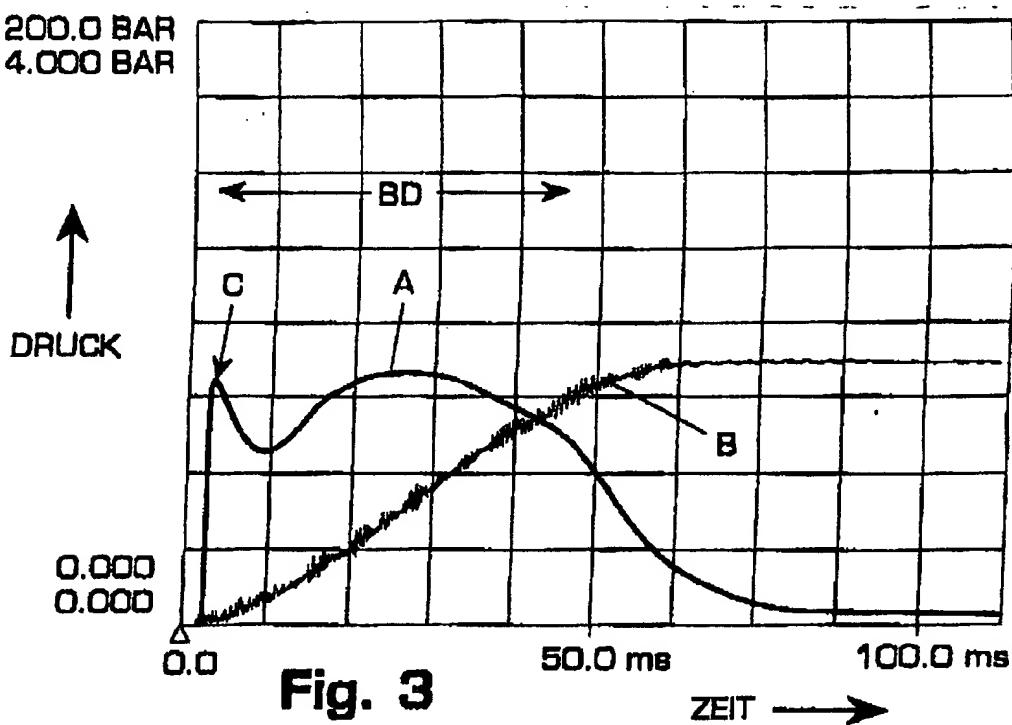
200.0 BAR
4.000 BAR

Fig. 3

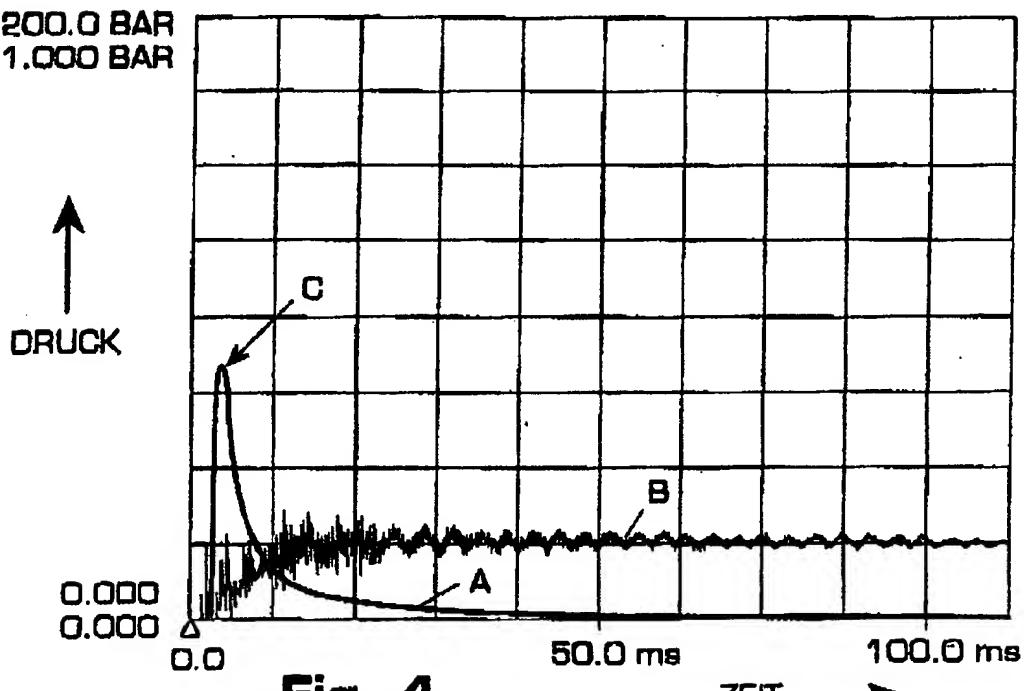
200.0 BAR
1.000 BAR

Fig. 4